

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306550

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
C 2 1 D 6/00	1 0 1 K	9269-4K		
C 2 2 C 38/54				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平5-102885

(22)出願日 平成5年(1993)4月28日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 石井 龍一

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式  
会社東芝京浜事業所内

(72)発明者 津田 陽一

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式  
会社東芝京浜事業所内

(72)発明者 山田 政之

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式  
会社東芝京浜事業所内

(74)代理人 弁理士 須山 佐一

(54)【発明の名称】 耐熱鋼及びその熱処理方法

(57)【要約】

【目的】 高温蒸気タービン部材として好適な、優れた高温強度ならびに、その高温強度を長時間維持する。

【構成】 重量%で、C 0.05~0.30%、Cr 8.0~13.0%、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、Ni 2.0%以下、V 0.10~0.50%、Nb 0.05~0.25%、W 0.50~5.0%、N 0.025~0.10%、B 0.0005~0.05%、Re 3.0%以下を含有し、残部はFe及び不可避免の不純物からなり、熱処理により、結晶粒界及びマルテンサイトラス境界、ならびにマルテンサイトラス内部に合計量が2.5~7.0重量%の析出物を析出させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、C 0.05～0.30%、Cr 8.0～13.0%、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、Ni 2.0%以下、V 0.10～0.50%、Nb 0.05～0.25%、W 0.50～5.0%、N 0.025～0.10%、B 0.0005～0.05%、Re 3.0%以下を含有し、残部はFe及び不可避免の不純物からなることを特徴とする耐熱鋼。

【請求項2】 重量%で、C 0.05～0.30%、Cr 8.0～13.0%、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、Ni 2.0%以下、V 0.10～0.50%、Nb 0.05～0.25%、W 0.50～5.0%、N 0.025～0.10%、B 0.0005～0.05%、Re 3.0%以下を含有し、さらに、Hf 0.001～1.0%、Ti 0.001～1.0%、Zr 0.001～1.0%、Co 0.001～3.0%、Mo 1.5%以下の少なくとも1種以上を含有し、残部はFe及び不可避免の不純物からなることを特徴とする耐熱鋼。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の耐熱鋼において、熱処理により、析出する析出物の合計量が2.5～7.0重量%であることを特徴とする耐熱鋼。

【請求項4】 請求項1または請求項2記載の耐熱鋼において、焼入れ後550℃以上から630℃未満、630℃以上から680℃未満、及び680℃以上から770℃未満の温度域のうちからそれぞれ選ばれた少なくとも2種以上の温度において熱処理を施すことを特徴とする熱処理方法。

【請求項5】 請求項5記載の耐熱鋼を用いたことを特徴とする蒸気タービン用動翼、シュラウドまたは止めピン及びノズル板、ならびにボルト及びナット、制御弁、弁棒及び弁箱。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温蒸気タービン用材料に係わり、特に高温強度に優れるとともに、その材料特性を長時間にわたり維持することのできる高Crフェライト系耐熱鋼及びその熱処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】火力発電設備の高温高压部材は、材料特性のバランスが優れていると同時に、高温長時間にわたりその材料特性の変化が少ないことを要求されている。

従来、このような高温高压部材として、8～12%のCrを含有する高Crフェライト系耐熱鋼が使用されている。この種の鋼は比較的低価格であり製造性に優れ、物理的特性値が良好であることから、広範囲に使用され、高温高压設備の性能、信頼性及び運用性の向上に貢献している。

【0003】従来の高Crフェライト系耐熱鋼は、高温強度と靱性という相反する特性を両立させることを開発の最大の目的としていた。このため、靱性を低下させる原因のひとつである結晶粒界上への析出物の析出を回避しつつ、母相の固溶強化に加えて結晶粒内に均一微細に析出物を析出させることにより高温強度の確保を図ってい

る。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の高Crフェライト系耐熱鋼は600℃程度の高温で長時間のクリープを受けると、金属組織の変化が著しくなり、不可避免地析出する析出物の大半が結晶粒界あるいはマルテンサイトラス境界上に存在し、一方マルテンサイトラス内は析出物の密度が低下し、回復・サブグレイン化が活発になる。その結果、この組織変化に対応して耐衝撃性などの材料特性が大きく低下してしまうという問題がある。

【0005】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、高温蒸気タービン部材として好適な、優れた高温強度ならびに、その高温強度を長時間維持することのできる耐熱鋼及びその熱処理方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の耐熱鋼は、重量%で、C 0.05～0.30%、Cr 8.0～13.0%、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、Ni 2.0%以下、V 0.10～0.50%、Nb 0.05～0.25%、W 0.50～5.0%、N 0.025～0.10%、B 0.0005～0.05%、Re 3.0%以下を含有し、残部はFe及び不可避免の不純物からなることを特徴とする。

【0007】本発明の他の耐熱鋼は、重量%で、C 0.05～0.30%、Cr 8.0～13.0%、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、Ni 2.0%以下、V 0.10～0.50%、Nb 0.05～0.25%、W 0.50～5.0%、N 0.025～0.10%、B 0.0005～0.05%、Re 3.0%以下を含有し、さらに、Hf 0.001～1.0%、Ti 0.001～1.0%、Zr 0.001～1.0%、Co 0.001～3.0%、Mo 1.5%以下の少なくとも1種以上を含有し、残部はFe及び不可避免の不純物からなることを特徴とする。

【0008】また、本発明は、熱処理を施すことにより、結晶粒界及びマルテンサイトラス境界、ならびにマルテンサイトラス内部に析出させる析出物の合計量が2.5～7.0重量%であることを特徴とする上述の耐熱鋼に関する。

【0009】さらに、本発明は、焼入れ後550℃以上から630℃未満、630℃以上から680℃未満、及び680℃以上から770℃未満の温度域のうちからそれぞれ選ばれた少なくとも2種以上の温度において熱処理を施すことを特徴とする上述の耐熱鋼の熱処理方法に関する。

【0010】本発明は、マルテンサイトラス内部の析出物と従来特性低下の原因となると考えられていた結晶粒界あるいはマルテンサイトラス境界上の析出物を、特定の組成を有する高Crフェライト鋼に予め所定量含ませることにより、金属組織の安定性が高温長時間維持し得ることができ、高温クリープ破断強度及びクリープ抵抗が向上することを見出だしたことに基づくものである。また、所定の熱処理を施すことにより、上述の析出物が容

易に析出することを見出したことに基づくものである。

【0011】以下、析出物及び熱処理方法について説明する。焼入れ後 550℃以上から 630℃未満、630℃以上から 680℃未満、及び 680℃以上から 770℃未満の温度域のうちからそれぞれ選ばれた少なくとも 2 種以上の温度において適切な時間の熱処理を施すことにより、 $(\text{Fe, Cr})_2\text{W}$  (Laves相) の型を有する金属間化合物及び  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  等の  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型析出物を主に結晶粒界及びマルテンサイトラス境界へ、炭窒化物 Nb (C, N) を主にマルテンサイトラス内へ析出させることができる。その結果、金属間化合物及び  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型析出物による粒界析出強化と、Nb, C, N からなる炭窒化物である Nb (C, N) による析出分散強化を複合的に働かせることが可能な金属組織を得ることができる。このような金属組織は優れた高温クリーブ破断強度を示すとともに、金属組織そのものが高温長時間にわたり安定する。さらに、本発明の熱処理方法は、上述した組成範囲の添加元素を含有する耐熱鋼に適用すると、より優れた金属組織が得られる。

【0012】なお、熱処理温度はそれぞれの温度域のうちからそれぞれ選ばれた 2 種以上の温度の組合わせであれば、低温域で熱処理後高温域で熱処理する方法であっても、またその逆であっても、さらには熱処理後いったん室温に戻した後再度熱処理する方法であっても、また室温に戻さず続けて低温域または高温域で熱処理する方法であっても、本発明の耐熱鋼を得ることができる。

【0013】析出物を所望の析出形態及び析出量に調整するために、熱処理温度を上述のようにした理由を以下に述べる。

(イ) 630℃以上から 680℃未満の温度域とした理由を以下に述べる。本発明の耐熱鋼に 630℃以上から 680℃未満の温度域において十分な熱処理を施すと、主に Fe, Cr, W からなる金属間化合物が結晶粒界及びマルテンサイトラス境界を中心に極めて活発に析出し、この熱処理のみでも本発明の耐熱鋼のクリーブ抵抗は従来材に比べ大幅に高くなる。しかし、680℃以上では所望の金属組織を得るために比較的長時間の熱処理を要するとともに焼戻しが過剰になり、一方、630℃未満ではマルテンサイトラス内への析出量が大幅に増加するため、その温度範囲を 630℃以上から 680℃未満とした。

【0014】(ロ) 680℃以上から 770℃未満の温度域とした理由を以下に述べる。 $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型析出物は、680℃以上から 770℃未満の温度域において結晶粒界及びマルテンサイトラス境界に優先的に析出させることが可能であり、さらに、この温度域での加熱により金属間化合物の析出をも誘発する。上記温度での熱処理によりこれらの析出物を結晶粒界及びマルテンサイトラス境界上に複合的かつ連続的に析出させることが可能であり、この熱処理のみでも本発明の耐熱鋼のクリーブ抵抗は従来材に比べ高い。680℃未満ではマルテンサイトラス内部へ

の  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型析出物の析出量が増加し、これらはクリーブ抵抗の増加に対し長時間にわたって有効に働き得ず、一方、770℃以上では結晶粒界及びマルテンサイトラス境界に析出した  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型析出物は著しく粗大化し、かつオーステナイトへの変態点に接近するため、その温度範囲を 680℃以上から 770℃未満とした。

【0015】(ハ) 550℃以上から 630℃未満の温度域とした理由を以下に述べる。主に Nb, C, N からなる炭窒化物は 550℃以上から 630℃未満の温度域における加熱により均一かつ微細にマルテンサイトラス内に析出させることが可能であるが、550℃未満ではその析出量が十分ではなく、一方、630℃以上では上記析出物の急激な粗大化を招くため、その温度範囲を 550℃以上から 630℃未満とした。

【0016】上述の熱処理を施すことにより、結晶粒界及びマルテンサイトラス境界、ならびにマルテンサイトラス内部に析出させる析出物の合計量が 2.5~7.0 重量%の範囲にあると高温クリーブ破断強度及びクリーブ抵抗が向上し、高温長時間後の特性低下が少なくなる。とくに好ましい析出物の合計量の範囲は 3.0~6.0 重量%である。

【0017】また、結晶粒界及びマルテンサイトラス境界に析出させる金属間化合物及び  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型析出物の合計量は 1.0~6.0 重量%で、マルテンサイトラス内部に析出させる Nb, C, N からなる炭窒化物は 0.02~0.2 重量%の範囲にあることが好ましい。この範囲にあると高温長時間後における耐衝撃性などの材料特性値の低下が少なくなる。

【0018】なお、析出物の測定は、試料を塩酸と過酸化水素との混合液に入れ、超音波溶解にて母相を溶解し、濾過後の残渣を洗浄後、重量%で表す。さらに、残渣について ICP 発光分光法及び ICP 質量分析法により析出物の構成元素量を定量する。この結果と TEM 法、X線分析法、電子線回折法等を併用して  $(\text{Fe, Cr})_2\text{W}$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、Nb (C, N) 等を算出する。

【0019】次に、本発明の耐熱鋼の組成範囲を限定する理由について説明する。なお、以下の説明において組成を表す%は、特に断らない限り重量%とする。C は Cr, Nb, V 等と結合して炭化物を形成し、これらが結晶粒界、マルテンサイトラス境界あるいはマルテンサイトラス内に析出し、転位の移動を抑制することによりクリーブ破断強度を高めるとともに、焼入れ性の向上や、 $\delta$  フェライト生成の抑制に必要な不可欠な元素である。所望のクリーブ破断強度を確保するためには 0.05% 以上の添加が必要であるが、0.30% を超えて添加すると炭化物の粗大化を促進するため、その含有量を 0.05~0.30% とした。

【0020】Cr は耐酸化性、耐食性を向上させるとともに固溶強化ならびに析出分散強化及び粒界析出強化に寄与する  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型析出物の構成元素として必要不可欠な

元素であるが、8.0%未満の添加量では上述の効果が得られない。一方、13.0%を超えると $\delta$ フェライト量の増加に伴うクリープ抵抗の低下を生じる。また、その他の成分のバランスによってはオーステナイト領域からの焼入れあるいは焼ならしが不可能になり、マルテンサイト組織が得られないため、その含有量を8.0~13.0%とした。

【0021】Vは固溶強化及び微細なV炭窒化物の形成に寄与する。V添加量が約0.30%を超えるとこれらの微細析出物は、クリープ中に主としてマルテンサイトラス境界上に析出し回復を抑制するとともにクリープ抵抗を増加させるが、0.5%を超えると $\delta$ フェライトの析出が著しくなる。また、0.10%未満の添加量では固溶量、析出量ともに少なく上述の効果が得られないため、その含有量を0.10~0.50%とした。

【0022】Wは固溶強化とともに本発明の耐熱鋼において最も重要である主としてFe、Cr、Wからなる金属間化合物の形成に寄与する。適切な熱処理を施すことにより、金属間化合物の大半を結晶粒界及びマルテンサイトラス境界上に析出させ、クリープ変形に対して有効に働かせるためには0.5%以上の添加が必要であるが、5.0%を超えると靱性及び加熱脆化特性を著しく低下させるため、その含有量を0.50~5.0%とした。

【0023】Reは極微量の添加で固溶強化に著しく寄与するとともに、オーステナイト粒径を微細に維持することにより靱性の向上にも有効であり、本発明の耐熱鋼にとって重要である。しかし、過剰な添加は加工性を低下させるとともに本発明の耐熱鋼の経済性を著しく損なうため、その含有量を3.0%以下とした。

【0024】Bは微量の添加で炭窒化物の高温長時間安定化を可能にし、その効果は特に結晶粒界及びその近傍に析出する $M_{23}C_6$ 型析出物において大きい。しかし、0.0005%未満では上述の効果は小さく、0.05%を超えると加工性を損なうとともにクリープ抵抗を低下させるため、その含有量を0.0005~0.05%とした。

【0025】NbはC及びNと結合してNb(C、N)の微細炭窒化物を形成することにより、転位の移動を抑制し、クリープ抵抗の増加に寄与する。Nb(C、N)は600~650℃程度の高応力下のクリープ破断強度の向上には極めて有効であるが、0.05%未満では析出密度が低いいため上述の効果は得られない。一方、0.25%を超えると未固溶の粗大なNb(C、N)の体積率が急激に増加し、クリープ抵抗の低下を生じ、かつ凝集粗大化が加速するため、その含有量を0.05~0.25%とした。

【0026】Siは脱酸材として必要不可欠な元素であり、1.0%程度まではクリープ抵抗の向上にもわずかに寄与するが、過剰な添加はクリープ抵抗を低下させかつ靱性を著しく低下させるため、その含有量を1.0%以下とした。

【0027】Mnは脱硫及び脱酸材として重要な元素であ

るとともに靱性の向上にも寄与する。しかし、過剰な添加はクリープ抵抗を低下させるため、その含有量を1.0%以下とした。

【0028】Niは焼入れ性及び靱性を向上させるとともに $\delta$ フェライトの析出を抑制する。しかし、2.0%を超えるとクリープ抵抗を著しく低下させるため、その含有量を2.0%以下とした。

【0029】Nは窒化物あるいは炭窒化物を形成することにより、転位の移動を抑制し、クリープ抵抗の増加に寄与する。さらに、母相中に残存しているNは固溶強化にも寄与するが、0.025%未満ではこれらの効果がほとんど認められない。一方、0.10%を超えると窒化物あるいは炭窒化物の粗大化が促進されクリープ抵抗が低下するとともに製造性が低下するため、その含有量を0.025~0.10%とした。

【0030】Moは固溶強化元素及び炭化物の構成元素として有用であり、必要に応じて添加する。しかし、過剰な添加は $\delta$ フェライトを生成し靱性を著しく低下させるとともに、主としてFe、Cr、Moからなる高温長時間における安定性が低い金属間化合物の析出を招くため、その含有量を1.5%以下とした。

【0031】Ti及びZrはC及びNと結合してTi(C、N)あるいはZr(C、N)の微細炭窒化物を形成するとともに、結晶粒界の析出物を促進させる元素として有用であり、必要に応じて添加するが、上述の効果は0.001%未満ではほとんど認められず、一方、1.0%を超えると粗大な炭窒化物の体積率が急激に増加するため、その含有量をそれぞれ0.001~1.0%とした。

【0032】HfはC及びNと結合して微細炭窒化物を形成するとともに、オーステナイト粒径を微細に維持することにより靱性の向上にも有効であり、必要に応じて添加する。さらに、固溶状態で存在するHfは、高温における延性を向上させるが0.001%未満では上述の効果がほとんど認められない。一方、1.0%を超える添加はサブグレイン化を著しく促進しクリープ抵抗を低下させるため、その含有量を0.001~1.0%とした。

【0033】Coは $\delta$ フェライトの析出を抑制するとともに靱性の確保に有用であり、必要に応じて添加する。しかし、0.001%未満では上述の効果がほとんど認められない。一方、3.0%を超える添加はクリープ抵抗を低下させるとともに経済性を損なうため、その含有量を0.001~3.0%とした。

【0034】上記成分ならびに主成分であるFeを添加する際に不可避免的に含まれる不純物は極力低減することが望ましい。ここで不可避免的に含まれる不純物とはP、S、Sb、As、Sn等の元素をいう。

【0035】本発明の耐熱鋼は、蒸気タービン用動翼、シュラウドまたは止めピン及びノズル板、ならびにボルト及びナット、制御弁、弁棒及び弁箱等のとくに高温高圧化された過酷な条件下において使用される部材に好適

である。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

供試材として用いた23種類の耐熱鋼の化学組成を表1

(1)及び表1(2)に示す。このうちNo.1からNo.19は本発明の耐熱鋼の化学組成範囲の鋼であり、No.20からNo.23は本発明の耐熱鋼の化学組成範囲に当てはまらない比較材である。すなわち、No.20はクルシブル422

鋼の名称を持つ高Crフェライト鋼であり、蒸気タービンの高温部翼、シュラウド材等に使用されている。No.21はNb添加量が本発明の化学組成範囲以下の鋼であり、No.22はW、B及びReを含まず、No.23はW添加量が本発明の化学組成範囲以下であり、かつB及びReを含まない鋼である。

【0037】

【表1】

(数字は重量%を表す)

表1(1)

試料No.		化 学 組 成															Fe	
		C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Nb	W	N	B	Re	Mo	Ti	Zr	Hf		Co
本	1	0.12	0.04	0.50	0.98	10.22	0.31	0.19	2.51	0.042	0.019	0.001	0.12	—	—	—	—	残
	2	0.11	0.06	0.50	0.99	10.28	0.31	0.15	2.49	0.044	0.019	0.002	0.12	—	—	—	—	残
	3	0.11	0.06	0.49	1.00	10.05	0.39	0.19	2.08	0.046	0.029	0.001	0.11	—	—	—	—	残
	4	0.11	0.06	0.50	1.00	10.40	0.30	0.19	2.49	0.040	0.020	0.001	0.11	0.041	—	—	—	残
	5	0.12	0.07	0.82	1.48	10.84	0.21	0.19	2.46	0.052	0.011	0.001	0.13	0.049	0.093	—	—	残
発	6	0.11	0.06	0.50	1.20	10.43	0.31	0.20	2.49	0.051	0.019	0.012	0.12	—	0.051	—	—	残
	7	0.11	0.06	0.50	1.21	10.32	0.40	0.20	2.48	0.046	0.031	0.035	0.12	—	—	0.047	—	残
	8	0.12	0.06	0.51	1.21	10.15	0.30	0.19	2.00	0.049	0.019	0.030	0.11	—	—	0.113	—	残
	9	0.11	0.06	0.50	1.20	9.38	0.30	0.20	2.05	0.050	0.020	0.052	0.12	—	—	—	—	残
	10	0.13	0.06	0.50	0.52	9.92	0.30	0.15	2.05	0.041	0.010	0.121	0.11	—	—	—	—	残
明	11	0.12	0.05	0.52	1.20	9.08	0.31	0.18	2.08	0.050	0.018	1.540	0.10	—	—	—	—	残
	12	0.12	0.05	0.51	1.22	9.03	0.30	0.19	2.02	0.049	0.020	2.020	0.11	—	—	—	—	残
	13	0.11	0.06	0.50	1.05	9.51	0.25	0.19	2.52	0.050	0.019	0.015	0.12	—	—	—	1.05	残
	14	0.11	0.07	0.50	1.01	9.07	0.28	0.20	2.45	0.050	0.020	0.501	0.11	—	—	—	2.45	残
	15	0.13	0.05	0.50	1.48	10.00	0.34	0.19	2.42	0.050	0.019	0.001	—	—	—	—	—	残

【表2】

(数字は重量%を表す)

表1(2)

試料No.		化 学 組 成																
		C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Nb	W	N	B	Re	Mo	Ti	Zr	Hf	Co	Fe
本 発 明	16	0.13	0.05	0.50	1.20	10.06	0.30	0.20	2.40	0.050	0.019	0.002	0.20	—	—	—	—	残
	17	0.12	0.04	0.50	0.98	10.02	0.26	0.15	2.31	0.042	0.005	0.010	0.22	—	—	—	—	残
	18	0.12	0.04	0.50	1.51	10.05	0.30	0.19	2.48	0.052	0.009	0.010	0.21	—	—	—	—	残
	19	0.11	0.06	0.49	1.00	10.05	0.39	0.19	2.08	0.046	0.029	0.001	0.11	—	—	—	—	残
比 較 例	20	0.23	0.39	0.72	0.83	11.94	0.26	—	1.04	—	—	—	0.99	—	—	—	—	残
	21	0.11	0.05	0.51	0.99	10.05	0.20	0.04	2.49	0.051	0.020	—	0.11	—	—	—	—	残
	22	0.16	0.07	0.52	0.63	10.21	0.18	0.21	—	0.050	—	—	1.00	—	—	—	—	残
	23	0.14	0.03	0.59	0.68	10.03	0.18	0.05	0.42	0.048	—	—	0.99	—	—	—	—	残

上記23鋼種を50kgの真空高周波誘導電気炉にて溶解・ casting 40 件で熱処理を施した。  
 造後、十分な圧延を施した。その後、表2(1)及び表 【0038】  
 2(2)に示す熱処理条件で熱処理を施した。なお、N 【表3】  
 0.4、No.6、No.7、No.9、No.11、No.14は2種類の条

表2(1)

		熱処理条件	
試料No		焼入れ条件	焼戻し条件
本 発 明	1	1100℃×3h→油冷	570℃×15h →空冷 + 640℃×24h →空冷
	2	1100℃×3h→油冷	570℃×15h →空冷 + 640℃×24h →空冷
	3	1100℃×3h→油冷	570℃×15h →空冷 + 640℃×30h →空冷
	4	1100℃×3h→油冷	570℃×15h →空冷 + 640℃×30h →空冷
		1120℃×3h→油冷	750℃× 1h →空冷 + 670℃×10h →空冷
	5	1100℃×3h→油冷	570℃×15h →空冷 + 640℃×24h →空冷 + 750℃×1h→空冷
	6	1100℃×3h→油冷	570℃×15h →空冷 + 640℃×24h →空冷 + 750℃×1h→空冷
		1120℃×3h→油冷	750℃× 1h →空冷 + 670℃×10h →空冷
	7	1100℃×5h→油冷	570℃×15h →空冷 + 640℃×24h →空冷 + 750℃×1h→空冷
		1120℃×3h→油冷	750℃× 1h →空冷 + 670℃×10h →空冷
	8	1100℃×5h→油冷	570℃×15h →空冷 + 640℃×24h →空冷 + 750℃×1h→空冷
明	9	1100℃×5h→油冷	750℃× 3h →空冷 + 640℃×30h →空冷
		1120℃×3h→油冷	750℃× 1h →空冷 + 670℃×10h →空冷
	10	1100℃×5h→油冷	750℃× 3h →空冷 + 640℃×30h →空冷
	11	1100℃×5h→油冷	750℃× 5h →空冷 + 650℃×30h →空冷
		1120℃×3h→油冷	750℃× 1h →空冷 + 670℃×10h →空冷

【表4】

表2(2)

		熱処理条件	
試料No		焼入れ条件	焼戻し条件
本 発 明	12	1100℃×5h→油冷	750℃×5h→空冷+650℃×30h→空冷
	13	1100℃×3h→油冷	650℃×30h→空冷+700℃×15h→空冷
	14	1100℃×5h→油冷	650℃×30h→空冷+700℃×15h→空冷
		1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
	15	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
	16	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
	17	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
	18	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
	19	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
比 較 例	20	1030℃×0.5h→油冷	630℃×1h→空冷
		1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
	21	1100℃×1h→油冷	750℃×2h→空冷
		1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
	22	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
	23	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷

上記23鋼種について、それぞれ5条件のクリープ破断試験を実施し、これらの結果を基にラルソン-ミラー (Larson-Miller) パラメータを用いて 580℃-10<sup>5</sup> 時間のクリープ破断強度を内挿で求めた。また、焼戻し熱処理後の供試鋼及びこれを 630℃-25kgf/mm<sup>2</sup> の条件でクリ

ープ破断させた試料について析出の合計量を測定した。その結果を表3(1)及び表3(2)に示す。

【0039】

【表5】



15

16

表3(1)

試料No.	580℃-10 <sup>5</sup> h クリープ破断強度 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	衝撃値 (Kg-m/cm <sup>2</sup> )			析出物合計量 (wt%)		
		焼戻し熱処理後	600℃×3000h 時効後	630℃×3000h 時効後	① 焼戻し熱処理後	② クリープ破断後 *	②-①
1	21.0	2.1	—	2.1	4.38	5.70	1.32
2	20.5	2.0	—	1.9	—	—	—
3	21.5	2.0	—	1.8	3.58	5.36	1.78
4	23.0	2.2	—	2.1	—	—	—
	23.0	2.2	2.1	—	—	—	—
5	23.0	2.1	—	1.9	4.49	6.33	1.84
6	23.0	2.1	—	2.0	—	—	—
	23.0	2.1	2.0	—	4.40	5.92	1.52
7	24.0	2.2	—	2.0	—	—	—
	24.0	2.2	2.0	—	4.33	6.04	1.71
8	23.5	2.3	—	2.2	—	—	—
9	25.5	2.0	—	1.8	—	—	—
	25.5	2.0	1.8	—	3.42	5.31	1.89
10	26.5	1.9	—	1.8	—	—	—
11	27.0	2.1	—	1.9	—	—	—
	28.0	2.1	1.9	—	3.56	5.45	1.89

注) 試料No. 4, 6, 7, 9, 11 に示す上下段の特性値は表2に示す上下段の熱処理に対応する。\*; 630℃-25Kgf/mm<sup>2</sup>

【表6】

表3(2)

試料No.	580℃-10 <sup>5</sup> h クリープ破断強度 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	衝撃値 (KJ-m/cm <sup>2</sup> )			析出物合計量 (wt%)		
		焼戻し熱処理後	600℃×3000h 時効後	630℃×3000h 時効後	① 焼戻し熱処理後	② クリープ破断後 *	②-①
12	30.0	1.8	—	1.7	2.97	4.82	1.85
13	25.5	2.4	—	2.3	—	—	—
14	26.5	2.3	—	2.0	—	—	—
15	26.5	2.3	2.0	—	3.08	4.91	1.83
16	23.5	1.9	1.6	—	3.71	5.57	1.76
17	24.5	2.1	1.9	—	—	—	—
18	23.0	2.0	1.9	—	—	—	—
19	23.5	1.9	1.8	—	3.98	5.76	1.78
20	22.5	2.0	1.8	—	—	—	—
21	9.5	3.3	—	1.9	1.63	4.60	2.97
22	9.5	3.3	1.9	—	1.21	4.42	3.21
23	19.5	2.2	—	2.0	2.39	5.65	3.26
24	19.5	2.2	2.0	—	—	—	—
25	11.0	4.2	2.7	—	—	—	—
26	14.0	5.8	2.4	—	—	—	—

注) 試料No. 14, 20, 21 に示す上下段の特性値は表2に示す上下段の熱処理に対応する。\*: 630℃-25Kgf/mm<sup>2</sup>

まず、比較鋼であるNo. 20 及びNo. 21 を比較する。No. 20 はNb及び N無添加のため微細炭窒化物の析出がなく、かつ Wの添加量が低いため Laves相の粒界析出強化が有効に働かず、クリープ破断強度が低い。Nb及び Nを添加し、MoとW のバランスを変化させたNo. 21 は、微細炭窒化物と結晶粒界への Laves相の析出によりNo. 20 に比べ破断強度が高い。また、No. 22 は W、 B及び Re を含まず、No. 23 は W添加量が本発明の化学組成範囲以下であり、かつ B及び Re を含まないため、No. 21 と同様クリープ破断強度が低い。

【0040】次に、本発明の耐熱鋼と比較鋼とを比較する。本発明の耐熱鋼であるNo. 1~No.19は、蒸気温度 593℃を採用したタービン翼の実使用温度程度におけるクリープ破断強度がいずれの比較鋼よりも大幅に高い。本発明の耐熱鋼は実使用温度域において、固溶強化に加え、結晶粒界及びマルテンサトラス境界上の析出物による粒界析出強化とNb炭窒化物の析出分散強化が複合的に極めて有効に働いており、優れたクリープ破断強度を示す。

【0041】焼戻し熱処理後の供試鋼及びこれらに 600℃または 630℃において3,000hの時効を施したものに

19

いて、JIS4号 2mm Vノッチシャルピー試験片を用いて20℃において衝撃試験を行った。その結果を表3(1)及び表3(2)に示す。

【0042】比較材に本発明の熱処理を施した場合の焼戻し後の衝撃値は2.2～5.8kgf-m/cm<sup>2</sup>であるが、時効後には1.9～2.7kgf-m/cm<sup>2</sup>へと大幅に低下する。一方、本発明の化学組成範囲の試料に本発明の熱処理を施した場合の焼戻し後の衝撃値は1.9～2.3kgf-m/cm<sup>2</sup>であるが、時効後においても1.8～2.1kgf-m/cm<sup>2</sup>を維持しており時効による影響は著しく小さい。

【0043】次に、析出物の合計量を比較鋼と本発明の耐熱鋼とで比較する。まず、焼戻し熱処理後には、比較鋼の析出物合計量は2.4重量%以下と低い。これらを630℃-25kgf/mm<sup>2</sup>の条件でクリープ破断させるといずれも4.4重量%以上へと析出物の合計量が増加し、焼戻し熱処理後と比較すると増加量(表3(1)及び表3

(2)中の②-①の値)は約3.0重量%以上である。

【0044】一方、本発明の耐熱鋼は、焼戻し熱処理後にすでに析出物の合計量は約3.0重量%以上であり、630℃-25kgf/mm<sup>2</sup>の条件でクリープ破断させるといずれも5.0重量%以上へと増加した。しかし、増加量(表3(1)及び表3(2)中の②-①の値)は1.32～1.89重量%であり比較鋼に比べ大幅に小さく、本発明の耐熱鋼に対し、本発明の熱処理を採用すると、クリープ中の組織変化が著しく抑制される。

【0045】本発明の耐熱鋼においては焼入れ後550℃

20

以上から630℃未満、630℃以上から680℃未満、及び680℃以上から770℃未満からそれぞれ選ばれた少なくとも2種以上の温度で焼戻しを施し、予め結晶粒界及びマルテンサイトラス境界に析出物を大量に析出させたことにより高温加熱後の金属組織の安定性が増し、脆化が著しく抑制される。

【0046】すなわち本発明の耐熱鋼は、蒸気タービン用材料として従来使用されている高Crフェライト鋼に比べ、大幅に改善されたクリープ破断強度を有し、さらに高温長時間における金属組織の安定性に優れた耐熱鋼である。

【0047】実施例2

実施例2においては、とくに熱処理方法について説明する。実施例1で得られたNo.15及びNo.16の圧延材を用いて、表4に示す熱処理を施した。すなわち、熱処理No. PH1～No. PH10は2段階あるいは3段階の焼戻しを施した本発明の熱処理条件であり、熱処理No. CH1～No. CH3は1段階の焼戻しを施した比較例である。

【0048】上記13種類の熱処理を施した2鋼種について、それぞれ5条件でクリープ破断試験を実施し、これらの結果を基にラルソン-ミラー(Larson-Miller)パラメータを用いて580℃-10万時間のクリープ破断強度を内挿で求めたものを表5に示す。

【0049】

【表7】

表 4

熱処理No.	熱処理条件	
	焼入れ条件	焼戻し条件
PH 1	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷+670℃×10h→空冷
PH 2		750℃×1h→空冷+670℃×20h→空冷
PH 3		750℃×1h→空冷+640℃×10h→空冷
PH 4		750℃×1h→空冷+640℃×20h→空冷
PH 5		750℃×1h→空冷+600℃×50h→空冷
PH 6		570℃×10h→空冷+670℃×10h→空冷
PH 7		570℃×10h→空冷+750℃×2h→空冷
PH 8		570℃×10h→空冷+750℃×0.5h→空冷+670℃×5h→空冷
PH 9		570℃×10h→空冷+750℃×0.5h→空冷+640℃×10h→空冷
PH10		750℃×1h+670℃×5h→空冷+570℃×5h→空冷
CH 1	1120℃×3h→油冷	750℃×1h→空冷
CH 2		680℃×2h→空冷
CH 3		670℃×10h→空冷

【表 8】

表5

特性 試料 熱処理No.	580℃-10 <sup>5</sup> h クリープ破断強度 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	衝撃値 (Kg-m/cm <sup>2</sup> )					
		焼戻し熱処理後				600℃×3000h 時効後	
		No. 15	No. 16	No. 15	No. 16	No. 15	No. 16
本 発 明	PH 1	23.5	24.5	1.9	2.1	1.6	1.9
	PH 2	24.0	24.5	1.7	1.8	1.6	1.8
	PH 3	25.0	25.0	1.6	2.0	1.6	1.9
	PH 4	24.0	24.0	1.5	1.8	1.5	1.6
	PH 5	24.0	25.0	1.5	1.5	1.5	1.5
	PH 6	24.0	24.0	1.7	1.7	1.5	1.5
	PH 7	23.0	24.0	1.9	2.0	1.6	1.8
	PH 8	24.0	25.0	1.9	1.8	1.8	1.6
	PH 9	24.0	24.0	1.6	1.7	1.5	1.6
	PH10	24.5	25.0	1.7	1.9	1.6	1.8
比 較 例	CH 1	20.0	21.0	2.3	2.6	1.5	1.5
	CH 2	20.0	22.0	2.2	2.3	1.4	1.6
	CH 3	21.0	22.0	2.1	2.3	1.4	1.5

比較例の熱処理No. CH1～No. CH3を施した試料の 580℃-10万時間のクリープ破断強度はいずれも20.0～22.0kgf/mm<sup>2</sup> であり、焼戻し条件による差異は小さい。一方、本発明の熱処理を施した試料の 580℃-10万時間のクリープ破断強度は23.0～25.0kgf/mm<sup>2</sup> へと大幅に向上する。

【0050】次に、上記13種類の熱処理を施した2鋼種と、これらにさらに600℃において3,000hの加熱時効を施した試料についてJIS4号2mm Vノッチシャルピー試験片を用いて20℃においてシャルピー衝撃試験を行った。その結果を表5に示す。

【0051】比較例の熱処理No. CH1～No. CH3を施した試料の焼戻し後の衝撃値は2.1～2.6kgf-m/cm<sup>2</sup> であるが、時効後には1.4～1.6kgf-m/cm<sup>2</sup> へと大幅に低下する。一方、本発明の熱処理を施した試料の焼戻し後の衝撃値は1.5～2.1kgf-m/cm<sup>2</sup> であるが、時効後においても1.5～1.9kgf-m/cm<sup>2</sup> を維持しており時効による影響は著しく小さい。

【0052】

【発明の効果】本発明の耐熱鋼は、マルテンサイトラス内部の析出物と結晶粒界あるいはマルテンサイトラス境界上の析出物とを、特定の組成を有する高Crフェライト鋼に予め所定量含ませることにより、金属組織の安定性を高温長時間維持することができるので、従来の蒸気タービン用高Crフェライト鋼に比較して、大幅にクリープ破断強度が改善される。その結果、蒸気タービンの設計応力を十分満足するクリープ破断強度を有するフェライト系耐熱鋼を提供できる。さらに、優れた高温強度を示すばかりでなく高温長時間の金属組織の安定性が著しく向上するため、蒸気タービン用動翼、シュラウド、ノズル板等して用いた場合、高温高圧化された過酷な蒸気条件下においても長時間にわたり高い信頼性を発揮し、蒸気タービンの性能、運用性の向上に貢献できる等、産業上有益な効果がもたらされる。

【0053】

**[Title of the Invention] HEAT RESISTING STEEL AND HEAT TREATING METHOD THEREOF**

**[Abstract]**

**[Object]**

To assure excellent strength at elevated temperature in steel applied suitably for a high-temperature steam turbine and long term sustainment of the strength at elevated temperature.

**[Constitution]**

Containing % by weight of C 0.05 to 0.30 %, Cr 8.0 to 13.0 %, Si 1.0 % or less, Mn 1.0 % or less, Ni 2.0 % or less, V 0.10 % to 0.50 %, Nb 0.05 to 0.25 %, W 0.50 to 5.0 %, N 0.025 to 0.10 %, B 0.0005 to 0.05 % and Re 3.0 % or less; the remainder being Fe and inevitable impurities; depositing a total amount of 2.5 to 7.0 % by weight of deposit in crystal grain boundary, martensite lath boundary, and martensite lath interior.

**[Scopes of the Patent Claims]**

**[Claim 1]**

Heat resisting steel, characterized by containing % by weight of C 0.05 to 0.30 %, Cr 8.0 to 13.0 %, Si 1.0 % or less, Mn 1.0 % or less, Ni 2.0 % or less, V 0.10 % to 0.50 %, Nb 0.05 to 0.25 %, W 0.50 to 5.0 %, N 0.025 to 0.10 %, B 0.0005 to 0.05 % and Re 3.0 % or less; and the remainder being Fe and inevitable impurities.

**[Claim 2]**

Heat resisting steel, characterized by containing % by weight of C 0.05 to 0.30 %, Cr 8.0 to 13.0 %, Si 1.0 % or less, Mn 1.0 % or less, Ni 2.0 % or less, V 0.10 % to 0.50 %, Nb 0.05 to 0.25 %, W 0.50 to 5.0 %, N 0.025 to 0.10 %, B 0.0005 to 0.05 % and Re 3.0 % or less; containing further at least one or more of Hf 0.001 to 1.0 %, Ti 0.001 to 1.0 %, Zr 0.001 to 1.0 %, Co 0.001 to 3.0 %, and Mo 1.5 % or less; and the remainder being Fe and inevitable impurities.

**[Claim 3]**

The heat resisting steel according to claim 1 or 2, characterized in that a total amount of deposit deposited by heat treatment is 2.5 to 7.0 % by weight.

**[Claim 4]**

A heat treating method, characterized by that heat treatment is conducted to the heat resisting steel according to claim 1 or 2 after quenching at at least two types of temperatures selected respectively from temperature ranges of from 550°C or more to less than 630°C, from 630°C or more to less than 680°C, and from 680°C or more to less than 770°C.

**[Claim 5]**

Rotor vanes, shrouds or cotter pins and nozzle pins as well as bolts and nuts, control valves, valve rods and valve casings for steam turbine, characterized by using the heat resisting steel according to claim 5.

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Industrially Applicable Field]**

The present invention relates to a material applied for a high-temperature steam turbine, and particularly to high Cr ferrite heat resisting steel which is excellent in strength at elevated temperature and can maintain its material characteristics for a long period of time, and a heat treating method thereof.

**[0002]**

**[Prior Art]**

Concerning high-temperature and high-pressure materials for thermal power generation equipment, it is requested that there is an excellent balance in material characteristics, and at the same time, there is no remarkable change in the material characteristics at elevated temperature for a long period of time.

Heretofore, high Cr ferrite heat resisting steel containing 8 to 12 % of Cr has been

used as such high-temperature and high-pressure material as mentioned above. Since such type of steel is comparatively inexpensive and excellent in manufacturability and exhibits good physical characteristic values, it is widely used and contributes to improvements for performance, reliability, and operation for high-temperature and high-pressure equipment.

[0003]

In conventional high Cr ferrite heat resisting steels, the major object for their developments is to satisfy both of conflicting characteristics, i.e. strength at elevated temperature and toughness. In these circumstances, a deposit is homogeneously and finely deposited into crystal grains in addition to solute strengthening of a mother phase while avoiding deposition of the deposit on the crystal grains which is one of causes for decreasing toughness, whereby assurance of strength at elevated temperature is intended.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, when creep is applied at a high temperature of around 600°C to a conventional high Cr ferrite heat resisting steel for a long period of time, changes in its metallic texture become remarkable, whereby a greater part of a deposit inevitably deposited exists on crystal grain boundary or martensite lath boundary, while inside the martensite lath, a density of the deposit decreases, so that a tendency of recovery/subgrain becomes active. As a result, there is such a problem that its material characteristics such as impact resistance decrease remarkably in response to the texture changes.

[0005]

The present invention has been made in order to cope with the problem as mentioned above, and an object of the invention is to provide a heat resisting steel which is applied suitably as a material for high-temperature steam turbine, excellent in strength at elevated temperature and can maintain the strength at elevated temperature for a long period of time, and a heat treating method thereof.



**[0006]**

The heat resisting steel of the present invention is characterized by containing % by weight of C 0.05 to 0.30 %, Cr 8.0 to 13.0 %, Si 1.0 % or less, Mn 1.0 % or less, Ni 2.0 % or less, V 0.10 % to 0.50 %, Nb 0.05 to 0.25 %, W 0.50 to 5.0 %, N 0.025 to 0.10 %, B 0.0005 to 0.05 % and Re 3.0 % or less; and the remainder being Fe and inevitable impurities.

**[0007]**

The heat resisting steel of the present invention is characterized by containing % by weight of C 0.05 to 0.30 %, Cr 8.0 to 13.0 %, Si 1.0 % or less, Mn 1.0 % or less, Ni 2.0 % or less, V 0.10 % to 0.50 %, Nb 0.05 to 0.25 %, W 0.50 to 5.0 %, N 0.025 to 0.10 %, B 0.0005 to 0.05 % and Re 3.0 % or less; containing further at least one or more of Hf 0.001 to 1.0 %, Ti 0.001 to 1.0 %, Zr 0.001 to 1.0 %, Co 0.001 to 3.0 %, and Mo 1.5 % or less; and the remainder being Fe and inevitable impurities.

**[0008]**

Furthermore, the present invention relates to the above-mentioned heat resisting steel, characterized by that a total amount of deposits deposited on its crystal grain boundary and martensite lath boundary, and inside the martensite lath is 2.5 to 7.0 % by weight as a result of applying a heat treatment.

**[0009]**

Further, the present invention relates to a heat treating method, characterized by that heat treatment is conducted after quenching at least two types of temperatures selected respectively from temperature ranges of from 550°C or more to less than 630°C, from 630°C or more to less than 680°C, and from 680°C or more to less than 770°C.

**[0010]**

The present invention is based on such finding that when each predetermined amount of a deposit inside a martensite lath and a deposit on a crystal grain boundary or a martensite lath boundary which has been heretofore considered to be a cause for deteriorating characteristics are allowed to be contained into a high Cr ferrite steel having

a specified composition, stability in its metallic texture can be maintained at a high temperature for a long period of time, whereby high-temperature creep rupture strength and creep resistance are improved. Besides, the further invention is based on such finding that when a predetermined heat treatment is applied, the above-mentioned deposits are easily deposited.

[0011]

In the following, the deposits and the heat treating method will be described. When a heat treatment for an appropriate period of time is implemented after quenching at a temperature at least two types of temperatures selected respectively from within a temperature range of from 550°C or more to less than 630°C, from 630°C or more to less than 680°C, and from 680°C or more to less than 770°C, an intermetallic compound having a  $(\text{Fe, Cr})_2\text{W}$  (Laves phase) type and  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  such as  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  type deposit can be deposited principally on its crystal grain boundary and martensite lath boundary, while carbonitride  $\text{Nb}(\text{C, N})$  can be deposited principally into the martensite lath. As a result, a metallic texture which can function complexedly for strengthening grain boundary deposition due to the intermetallic compound and  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  type deposits and for strengthening deposition distribution due to  $\text{Nb}(\text{C, N})$  being a carbonitride consisting of Nb, C, and N may be obtained. Such metallic texture exhibits excellent high-temperature creep rupture strength, and in addition, the metallic texture itself stabilizes at elevated temperature for a long period of time. Moreover, when the heat treating method according to the present invention is applied to heat resisting steel containing the additive elements within the above-mentioned composition range, more excellent metallic texture is obtained.

[0012]

It is to be noted that the heat resisting steel of the present invention may be obtained irrespective of an order of heat treatment as long as a combination of the two types of temperatures are selected respectively from the above-described temperature

ranges. More specifically, any of the following manners is applicable for the invention. A manner wherein a heat treatment is conducted in a high-temperature range after another heat treatment is conducted in a low-temperature range may be made, and vice versa. After a heat treatment, its temperature of a material to be treated may be once returned to a room temperature, and then the material may be subjected to again another heat treatment. Moreover, after a heat treatment, its temperature of a material to be treated may not be returned to a room temperature, but another heat treatment may be successively implemented in a low-temperature or high-temperature range.

[0013]

The reasons for specifying heat treating temperatures as mentioned above for adjusting deposits to have desired deposition patterns and deposition amounts will be mentioned hereinafter.

(a) A reason for specifying a temperature range of from 630°C or more to less than 680°C is as follows. When a heat treatment is applied to the heat resisting steel of the present invention within the temperature range of from 630°C or more to less than 680°C, an intermetallic compound composed principally of Fe, Cr and W is deposited extremely actively on its crystal grain boundary and martensite lath boundary with centering around them. As a result, creep resistance of the heat resisting steel of the invention becomes remarkably higher than that of a conventional material by only the heat treatment described herein. At 680°C or more, however, a heat treatment for a comparatively long period of time is required, besides tempering becomes excessive for obtaining a desired metallic texture, while an amount of the deposit into the martensite lath increases remarkably at a temperature less than 630°C. Hence, the temperature range is specified to from 630°C or more to less than 680°C.

[0014]

(b) The reasons for specifying a temperature range of from 680°C or more to less than 770°C is as follows. An  $M_{23}C_6$  type deposit can be preferentially deposited on its

crystal grain boundary and martensite lath boundary within the temperature range of from 680°C or more to less than 770°C. Moreover, heating within the temperature range induces also deposition of intermetallic compounds. As a result of a heat treatment at the above-described temperatures, these deposits can be complexed and successively deposited on its crystal grain boundary and martensite lath boundary, so that even when only the above-described heat treatment is applied, creep resistance of the heat resisting steel of the invention becomes higher than that of a conventional steel material. In case of less than 680°C, an amount of deposition of a  $M_{23}C_6$  type deposit into the interior of its martensite lath increases, these deposits cannot function effectively with respect to increase of the creep resistance for a long period, while in case of 770°C or more, the  $M_{23}C_6$  type deposit deposited on the crystal grain boundary and the martensite lath boundary coarsens remarkably, besides the deposit approaches a transformation point of austenite. Accordingly, the temperature range is specified to that of from 680°C or more to less than 770°C.

[0015]

(c) The reasons for specifying a temperature range of from 550°C or more to less than 630°C is as follows. When a carbonitride consisting principally of Nb, C and N is heated at a temperature within the temperature range of from 550°C or more to less than 630°C, the carbonitride can be deposited homogeneously and finely into its martensite lath. At a temperature less than 550°C, however, an amount of its deposition is insufficient, while at a temperature of 630°C or more, the above-described deposit coarsens rapidly, so that the temperature range is specified to that of from 550°C or more to less than 630°C.

[0016]

As a result of applying the above-mentioned heat treatment, when a total amount of the deposits deposited on the crystal grain boundary and martensite lath boundary as well as inside the martensite lath is within the range of from 2.5 to 7.0 % by weight, creep rupture strength at elevated temperature and creep resistance are improved and

characteristic deterioration after lapse of a long period of time at elevated temperature is reduced. A particularly desirable range of the total amount of the deposits is 3.0 to 6.0 % by weight.

[0017]

Furthermore, it is preferred that a total amount of an intermetallic compound and an  $M_{23}C_6$  type deposit to be deposited on the crystal grain boundary and martensite lath boundary is 1.0 to 6.0 % by weight, while a carbonitride consisting of Nb, C and N to be deposited inside the martensite lath is within the range of 0.02 to 0.2 % by weight. When these total amounts are within the ranges, deterioration in material characteristic values such as impact resistance after the lapse of a long period of time at elevated temperature becomes low.

[0018]

Measurement of deposits is conducted as described hereinafter. A sample is introduced in a mixed solution consisting of hydrochloric acid and hydrogen peroxide, a mother phase is dissolved by means of supersonic dissolution, a residue after filtration is washed, and then the resulting value is represented by % by weight. Furthermore, amounts of constitutional elements in the deposits are quantified by means of ICP emission spectrography and ICP mass spectrometry of the residue.  $(Fe, Cr)_2W$ ,  $Cr_{23}C_6$ , Nb(C, N) and the like are calculated by a simultaneous use of the results quantified and TEM method, X-ray analysis, electron diffraction method and the like.

[0019]

In the following, reasons for limitation of a composition range of a heat resisting steel of the invention will be described wherein % by which a composition is represented in the following description is % by weight unless otherwise specified. C is an indispensable element which combines with Cr, Nb, V and the like to form carbides, and they deposit on crystal grain boundary and martensite lath boundary, or inside the martensite lath, thereby suppressing movement of dislocation to elevate creep rupture

strength in addition to improve quenching and to suppress production of  $\delta$ -ferrite.

Although addition of 0.05 % or more of C is required to assure desired creep rupture strength, when C is added more than 0.30 %, it accelerates coarsening of carbide, and thus, the content of C is limited to 0.05 to 0.30 %.

[0020]

Cr is an indispensable element for constituting an  $M_{23}C_6$  type deposit which contributes to improving oxidation resistance and corrosion resistance, besides contributes to solute strengthening as well as to deposition dispersion strengthening and grain boundary deposition strengthening. However, the above-mentioned effects cannot be obtained in the case where an application amount of Cr is less than 8.0 %. On the other hand, when the application amount exceeds 13.0 %, it results in decrease of creep resistance with increase of an amount of  $\delta$ -ferrite. In addition, depending upon a balance between the other components, quenching or normalizing from an austenitic region becomes impossible, so that a martensite texture is not obtained, the content of Cr is limited to 8.0 to 13.0 %.

[0021]

V contributes to solute strengthening and formation of fine V carbonitride. When an application amount of V exceeds about 0.30 %, these fine deposits deposit principally on martensite lath boundary during creeping to suppress recovery, and in addition, to increase creep resistance. However, when an application amount of V exceeds 0.5 %, deposition of  $\delta$ -ferrite becomes remarkable. On the other hand, when the application amount of V is less than 0.10 %, both of a solute amount and a deposition amount are small, so that the above-mentioned effects are not obtained, and hence, the content of V is limited to 0.10 to 0.50 %.

[0022]

W contributes to solute strengthening, besides it contributes to forming an intermetallic compound composed principally of Fe, Cr and W which is the most

important factor in the heat resisting steel of the present invention. An application amount of W of 0.5 % or more is required for allowing to deposit a greater part of the intermetallic compound on the crystal grain boundary and martensite lath boundary and to function effectively with respect to creep deformation as a result of applying an appropriate heat treatment. However, when the application amount of W exceeds 5.0 %, its toughness and heating embrittlement characteristics decrease remarkably, so that the content of W is limited to 0.50 to 5.0 %.

[0023]

Re is an important element for the heat resisting steel of the invention, infinitesimal addition of which contributes remarkably to solute strengthening, and in addition to keeping an austenite particle diameter fine, thereby to be effective for improvement in toughness. However, an excessive addition of Re reduces its workability, besides it damages economical efficiency of the heat resisting steel of the invention, and thus, the content of Re is limited to 3.0 % or less.

[0024]

As a result of adding a small amount of B, it becomes possible to stabilize carbonitride at elevated temperature for a long period of time, and such effect is remarkable particularly in an  $M_{23}C_6$  type deposit which deposits on crystal grain boundary and in the vicinity thereof. However, when an application amount of B is less than 0.0005 %, the above-mentioned effect is small, while when it exceeds 0.05 %, its workability is damaged, besides creep resistance is reduced, and hence, the content of B is limited to 0.0005 to 0.05 %.

[0025]

Nb combines with C and N to form a fine carbonitride of Nb(C, N), thereby suppressing movement of dislocation to contribute to increase of creep resistance. Nb(C, N) is extremely effective for improvement in creep rupture strength under high stress at around 600 to 650°C. However, when an application amount of Nb is less than 0.05 %, a

deposition density is low, so that the above-mentioned effects cannot be obtained. On the other hand, when the application amount exceeds 0.25 %, a volume fraction of an undissolved coarse Nb(C, N) increases rapidly, resulting in decrease in creep resistance and acceleration of macroaggregation, so that the content of Nb is limited to 0.05 to 0.25 %.

[0026]

Si is an indispensable element to be used for a deoxidizing material. Although it contributes slightly to improvements in creep resistance with an application amount of up to around 1.0 %, addition of an excessive amount results in a decrease in creep resistance and a remarkable decrease of toughness, so that the content of Si is limited to 1.0 % or less.

[0027]

Mn is an important element as desulfurization and deoxidation materials, and in addition Mn contributes also to improvements in toughness. However, since an excessive addition of Mn decreases creep resistance, the content of Mn is limited to 1.0 % or less.

[0028]

Ni improves hardenability and toughness in steel, and further suppresses deposition of  $\delta$ -ferrite. However, when an application amount of Ni exceeds 2.0 %, it decreases remarkably creep resistance, so that the content of Ni is limited to 2.0 % or less.

[0029]

N forms nitrides or carbonitrides, whereby movement of dislocation is suppressed, and it contributes to increase in creep resistance. Moreover, N remaining in its mother phase contributes also to solute strengthening, but when an application amount of N is less than 0.025 %, these effects can be scarcely observed. On the other hand, when the application amount exceeds 0.10 %, coarsening of nitrides or carbonitrides is accelerated, whereby creep resistance decreases, besides its manufacturability decreases, so that the content of N is limited to 0.025 to 0.10 %.

[0030]



**Mo is useful as a constituent element of solute strengthening elements and of carbides, and it is added as needed. . An excessive addition of Mo, however, produces  $\delta$ -ferrite to decrease remarkably its toughness, and in addition, it results in deposition of an intermetallic compound which is principally composed of Fe, Cr and Mo and exhibits low stability at elevated temperature for a long period of time, and thus, the content of Mo is limited to 1.5 % or less.**

**[0031]**

**Ti and Zr are elements useful for combining with C and N to form fine carbonitrides of Ti(C, N) or Zr(C, N), besides accelerating deposits on its crystal grain boundary, and it may be added as needed. However, the above-mentioned effects are scarcely obtained in case of an application amount of less than 0.001 %, while when it exceeds 1.0 %, a volume factor of a coarse carbonitride increases rapidly, so that the contents of Ti and Zr are limited to 0.001 to 1.0 %, respectively.**

**[0032]**

**Hf combines with C and N to form fine carbonitrides, besides it is also effective for improving toughness by keeping an austenite particle diameter in a fine state, and it is added as needed. Hf existing in solid solution improves ductility at elevated temperature, but the above-mentioned effects are scarcely obtained in the case where an application amount of Hf is less than 0.001 %. On the other hand, when the application amount exceeds 1.0 %, a tendency of subgrain is promoted remarkably to decrease its creep resistance, so that the content of Hf is limited to 0.001 to 1.0 %.**

**[0033]**

**Co is effective for suppressing deposition of  $\delta$ -ferrite, in addition, assuring toughness, and it is added as needed. However, when an application amount of Co is less than 0.001 %, the above-mentioned effects are scarcely observed, while more than 3.0 % of addition of Co decreases its creep resistance, besides damages its economical efficiency, and thus, the content of Co is limited to 0.01 to 3.0 %.**

**[0034]**

**It is desired that impurities contained inevitably in case of adding the above-described components and Fe being a major component are reduced as less as possible. The impurities contained inevitably mean elements such as P, S, Sb, As, and Sn.**

**[0035]**

**The heat resisting steel according to the present invention is suitable for a material such as rotor vanes, shrouds or cotter pins and nozzle pins as well as bolts and nuts, control valves, valve rods and valve casings for steam turbine used particularly under severe conditions of a high temperature and a high pressure.**

**[0036]**

**[Examples]**

**In the following, the present invention will be described in conjunction with examples.**

**Example 1**

**Chemical compositions of twenty-three types of heat resisting steels used for sample materials are shown in table 1 (1) and table 1 (2). Steels designated by sample Nos. 1 to 19 are those having chemical compositions within a range specified by the heat resisting steel of the present invention, while steels designated by sample Nos. 20 to 23 are comparative materials having chemical compositions out of the range specified by the heat resisting steel of the invention. Namely, a steel designated by sample No. 20 is a high Cr ferrite steel called by the name of Crucible 422 steel, and used for vane and shroud materials of steam turbine in high-temperature sections. A steel designated by sample No. 21 has an application amount of Nb less than that specified in the range of chemical composition according to the present invention. A steel designated by sample No. 22 does not contain W, B or Re. A steel designated by sample No. 23 has an application amount of W less than that specified in the range of chemical composition of the invention, and it does not contain B or Re.**

[0037]

[Table 1]

Table 1 (1)  
(Numerical values are % by weight)

Sample No.		Chemical Composition																
		C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Nb	W	N	B	Re	Mo	Ti	Zr	Hf	Co	Fe
The Present Invention	1	0.12	0.04	0.50	0.98	10.22	0.31	0.19	2.51	0.042	0.019	0.001	0.12	-	-	-	-	Remainder
	2	0.11	0.06	0.50	0.99	10.25	0.31	0.15	2.49	0.044	0.019	0.002	0.12	-	-	-	-	Remainder
	3	0.11	0.06	0.49	1.00	10.05	0.39	0.19	2.08	0.046	0.029	0.001	0.11	-	-	-	-	Remainder
	4	0.11	0.06	0.50	1.00	10.40	0.30	0.19	2.49	0.040	0.020	0.001	0.11	0.041	-	-	-	Remainder
	5	0.12	0.07	0.82	1.48	10.84	0.21	0.15	2.46	0.052	0.011	0.001	0.13	0.045	0.093	-	-	Remainder
	6	0.11	0.06	0.50	1.20	10.43	0.31	0.20	2.49	0.051	0.019	0.012	0.12	-	0.051	-	-	Remainder
	7	0.11	0.06	0.50	1.21	10.32	0.40	0.20	2.48	0.046	0.031	0.035	0.12	-	-	0.047	-	Remainder
	8	0.12	0.06	0.51	1.21	10.15	0.30	0.19	2.00	0.049	0.019	0.030	0.11	-	-	0.113	-	Remainder
	9	0.11	0.06	0.50	1.20	9.38	0.30	0.20	2.05	0.050	0.020	0.052	0.12	-	-	-	-	Remainder
	10	0.13	0.06	0.50	0.52	9.92	0.30	0.15	2.05	0.041	0.010	0.121	0.11	-	-	-	-	Remainder
	11	0.12	0.05	0.52	1.20	9.08	0.31	0.18	2.08	0.050	0.018	1.540	0.10	-	-	-	-	Remainder
	12	0.12	0.05	0.51	1.22	9.03	0.30	0.19	2.02	0.049	0.020	2.020	0.11	-	-	-	-	Remainder
	13	0.11	0.06	0.50	1.05	9.51	0.25	0.19	2.52	0.050	0.019	0.015	0.12	-	-	-	1.05	Remainder
	14	0.11	0.07	0.50	1.01	9.07	0.28	0.20	2.45	0.050	0.020	0.501	0.11	-	-	-	2.45	Remainder
	15	0.13	0.05	0.50	1.48	10.00	0.34	0.19	2.42	0.050	0.019	0.001		-	-	-	-	Remainder

**Table 1 (2)**  
(Numerical values are % by weight)

Sample No.		Chemical Composition																
		C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Nb	W	N	B	Re	Mo	Ti	Zr	Hf	Co	Fe
The Present Invention	16	0.13	0.05	0.50	1.20	10.06	0.30	0.20	2.40	0.050	0.019	0.002	0.20	-	-	-	-	Remainder
	17	0.12	0.04	0.50	0.98	10.02	0.26	0.15	2.31	0.042	0.005	0.010	0.22	-	-	-	-	Remainder
	18	0.12	0.04	0.50	1.51	10.05	0.30	0.19	2.48	0.052	0.009	0.010	0.21	-	-	-	-	Remainder
Comparative Example	19	0.11	0.05	0.49	1.00	10.05	0.39	0.19	2.08	0.046	0.029	0.001	0.11	-	-	-	-	Remainder
	20	0.23	0.39	0.72	0.83	11.94	0.26	-	1.04	-	-	-	0.99	-	-	-	-	Remainder
	21	0.11	0.05	0.51	0.99	10.05	0.20	0.04	2.48	0.051	0.020	-	0.11	-	-	-	-	Remainder
	22	0.16	0.07	0.52	0.63	10.21	0.18	0.21	-	0.050	-	-	1.00	-	-	-	-	Remainder
	23	0.14	0.03	0.59	0.68	10.03	0.18	0.05	0.42	0.048	-	-	0.99	-	-	-	-	Remainder

The above-described twenty-three types of steels were melted and cast in 50 kg of a vacuum high frequency induction furnace, and then rolled sufficiently, respectively.

Thereafter, they were heat-treated under heat-treating conditions as shown in Tables 2 (1) and 2 (2) wherein the steels designated by sample Nos. 4, 6, 7, 9, 11 and 14 were heat-treated under two types of conditions, respectively.

[0038]

[Table 3]

Table 2 (1)

Sample No.	Heat-treating Condition	
	Quenching Condition	Tempering Condition
The Present Invention	1 1100°C x 3 h → Oil Cooling	570°C x 15 h → Air Cooling + 640°C x 24 h → Air Cooling
	2 1100°C x 3 h → Oil Cooling	570°C x 15 h → Air Cooling + 640°C x 24 h → Air Cooling
	3 1100°C x 3 h → Oil Cooling	570°C x 15 h → Air Cooling + 640°C x 30 h → Air Cooling
	4 1100°C x 3 h → Oil Cooling 1120°C x 3 h → Oil Cooling	570°C x 15 h → Air Cooling + 640°C x 30 h → Air Cooling
		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	5 1100°C x 3 h → Oil Cooling	570°C x 15 h → Air Cooling + 640°C x 24 h → Air Cooling + 750°C x 1 h → Air Cooling
	6 1100°C x 3 h → Oil Cooling 1120°C x 3 h → Oil Cooling	570°C x 15 h → Air Cooling + 640°C x 24 h → Air Cooling + 750°C x 1 h → Air Cooling
		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	7 1100°C x 5 h → Oil Cooling 1120°C x 3 h → Oil Cooling	570°C x 15 h → Air Cooling + 640°C x 24 h → Air Cooling + 750°C x 1 h → Air Cooling
		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	8 1100°C x 5 h → Oil Cooling	570°C x 15 h → Air Cooling + 640°C x 24 h → Air Cooling + 750°C x 1 h → Air Cooling
	9 1100°C x 5 h → Oil Cooling 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 3 h → Air Cooling + 640°C x 30 h → Air Cooling
		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	10 1100°C x 5 h → Oil Cooling	750°C x 3 h → Air Cooling + 640°C x 30 h → Air Cooling
	11 1100°C x 5 h → Oil Cooling 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 5 h → Air Cooling + 650°C x 30 h → Air Cooling
		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling

[Table 4]

Table 2 (2)

Sample No.	Heat-treating Condition	
	Quenching Condition	Tempering Condition
The Present Invention	12 1100°C x 5 h → Oil Cooling	750°C x 5 h → Air Cooling + 650°C x 30 h → Air Cooling
	13 1100°C x 3 h → Oil Cooling	650°C x 30 h → Air Cooling + 700°C x 15 h → Air Cooling
	14 1100°C x 5 h → Oil Cooling 1120°C x 3 h → Oil Cooling	650°C x 30 h → Air Cooling + 700°C x 15 h → Air Cooling
		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	15 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	16 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	17 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	18 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	19 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
Comparative Example	20 1030°C x 0.5 h → Oil Cooling 1120°C x 3 h → Oil Cooling	630°C x 1 h → Air Cooling
		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	21 1100°C x 1 h → Oil Cooling 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 2 h → Air Cooling
		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	22 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	23 1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling

With respect to the above-described twenty-three types of steels, creep rupture tests under five types of conditions were conducted respectively. Based on these results, creep rupture strength of 580°C-10<sup>5</sup> hours was determined according to interpolation by the use of Larson-Miller parameter, respectively. Further, a total amount of deposition was measured with respect to sample steel after applying tempering heat-treatment, and a sample of the tempered steel which was creep-ruptured under the condition of 630°C-25 kgf/mm<sup>2</sup>, respectively. The results obtained are shown in table 3 (1) and table 3 (2), respectively.

[0039]

[Table 5]

Table 3 (I)

Sample No.	580°C-10 <sup>5</sup> h creep rupture strength (Kgf/mm <sup>2</sup> )	Impact Value (Kg-m/cm <sup>2</sup> )			Total Amount of Deposit (wt %)		
		After Tempering Heat-treatment	Aging After 600°C x 3000 h	Aging After 630°C x 3000 h	(1) After Tempering Heat-treatment	(2) After Creep Rupture *	(2) – (1)
The Present Invention	1	2.1	—	2.1	4.38	5.70	1.32
	2	2.0	—	1.9	—	—	—
	3	2.0	—	1.8	3.58	5.36	1.78
	4	2.2	—	2.1	—	—	—
		2.2	2.1	—	—	—	—
	5	2.1	—	1.9	4.49	6.33	1.84
	6	2.1	—	2.0	—	—	—
		2.1	2.0	—	4.40	5.92	1.52
	7	2.2	—	2.0	—	—	—
		2.2	2.0	—	4.33	6.04	1.71
	8	2.3	—	2.0	—	—	—
The Present Invention	9	2.0	—	—	—	—	—
		2.0	1.8	2.2	3.42	5.31	1.89
	10	1.9	—	1.8	—	—	—
	11	2.1	—	1.9	—	—	—
		2.1	1.9	—	3.56	5.45	1.89

Note) Characteristic values shown in the upper and lower columns in sample Nos. 4, 6, 7, 9 and 11 correspond to the heat treatments in the upper and lower columns shown in Table 2, respectively.

\*: 630°C-25 Kgf/mm<sup>2</sup>

[Table 6]

Table 3 (2)

Sample No.	580°C-10 <sup>5</sup> h creep rupture strength (Kgf/mm <sup>2</sup> )	Impact Value (Kg-m/cm <sup>2</sup> )			Total Amount of Deposit (wt %)		
		After Tempering Heat-treatment	Aging After 600°C x 3000 h	Aging After 630°C x 3000 h	(1) After Tempering Heat-treatment	(2) After Creep Rupture *	(2) – (1)
12	30.0	1.8	—	1.7	2.97	4.82	1.85
13	25.5	2.4	—	2.3	—	—	—
14	26.5	2.3	—	2.0	—	—	—
15	26.5	2.3	2.0	—	3.08	4.91	1.83
16	23.5	1.9	1.6	—	3.71	5.57	1.76
17	24.5	2.1	1.9	—	—	—	—
18	23.0	2.0	1.9	—	—	—	—
19	23.5	1.9	1.8	—	3.98	5.76	1.78
20	22.5	2.0	1.8	—	—	—	—
Comparative Example	9.5	3.3	—	1.9	1.63	4.50	2.97
	9.5	3.3	1.9	—	1.21	4.42	3.21
	19.5	2.2	—	2.0	2.39	5.65	3.26
21	19.5	2.2	2.0	—	—	—	—
22	11.0	4.2	2.7	—	—	—	—
23	14.0	5.8	2.4	—	—	—	—

Note) Characteristic values shown in the upper and lower columns in sample Nos. 14, 20 and 21 correspond to the heat treatments in the upper and lower columns shown in Table 2, respectively.

\*: 630°C-25 Kgf/mm<sup>2</sup>



First, the comparative steel No. 20 is compared with that of No. 21. Since no Nb and N are added in the comparative steel No. 20, there is no deposition of fine carbonitride, and since an application amount of W is small, grain boundary deposition strengthening in Laves phase cannot function effectively, and its creep rupture strength is low. On the other hand, the comparative steel No. 21 wherein Nb and N are added, and a balance between Mo and W is changed has higher rupture strength than that of the comparative steel No. 20 due to deposition of fine carbonitrides and deposition of Laves phase into its crystal grain boundary. Furthermore, since the comparative steel No. 22 does not contain W, B or Re, and since the comparative steel No. 23 contains a lower amount of W than that of the range of chemical composition according to the present invention, and, does not contain B or Re, these comparative steels exhibit low creep rupture strength as that of the steel No. 21.

[0040]

In the following, the heat resisting steels of the present invention are compared with the comparative steels. The heat resisting steels Nos. 1 to 19 of the invention exhibit remarkably higher creep rupture strength than that of any of the comparative steels at around a temperature at which turbine blades are actually operated wherein 593°C steam temperature is applied. In the heat resisting steels of the present invention, grain boundary deposition strengthening due to deposits on its crystal grain boundary and martensite lath boundary as well as deposition dispersion strengthening of Nb carbonitride in addition to solute strengthening function extremely effectively in a complex manner within a temperature range which is actually applied, whereby the heat resisting steels of the invention exhibit excellent creep rupture strength.

[0041]

Impact testing was made at 20°C by using a JIS No. 4, 2 mm V-notched Charpy test piece with respect to sample steels after applying tempering heat-treatment, and the resulting steels which were aged at 600°C or 630°C for 3,000 hours, respectively. The

results obtained are shown in table 3 (1) and table 3 (2).

[0042]

Impact values of comparative steels to which the heat treatment of the present invention is applied after tempering are 2.2 to 5.8 kgf-m/cm<sup>2</sup>, but after aging them, the values decrease remarkably to be 1.9 to 2.7 kgf-m/cm<sup>2</sup>. On the other hand, impact values of sample steels each having chemical compositions in the range of the invention to which the heat treatment of the invention is applied after tempering are 1.9 to 2.3 kgf-m/cm<sup>2</sup>, but they maintain values of 1.8 to 2.1 kgf-m/cm<sup>2</sup> even after aging them, so that influence by aging is remarkably small.

[0043]

Next, the comparative steels are compared with the heat resisting steels of the invention with respect to a total amount of deposits. First, a total amount of deposits in comparative steel is as low as 2.4 % by weight or less after tempering heat-treatment. When the comparative steels are creep-ruptured under 630°C-25 kgf/mm<sup>2</sup> condition, a total amount of deposits increases to a value of 4.4 % by weight or more in any of them. When these values are compared with those of after tempering heat-treatment, an increase amount (a value of (2) - (1) in table 3 (1) and table 3 (2)) is 3.0 % by weight or more.

[0044]

On one hand, a total amount of deposits is about 3.0 % by weight or more already after tempering heat-treatment in the heat resisting steels of the invention, and when these heat resisting steels are creep-ruptured under 630°C-25 kgf/mm<sup>2</sup> condition, a total amount of deposits increased to a value of 5.0 % by weight or more. In this case, however, an increase amount (a value of (2) - (1) in table 3 (1) and table 3 (2)) is 1.32 to 1.89 % by weight, and this is drastically smaller than that of the comparative steels. Accordingly, when the heat treatment of the invention is applied to the heat resisting steel of the present invention, texture changes during creep are remarkably suppressed.

[0045]

In the heat resisting steel according to the invention, the steel is tempered at at least two or more types of temperatures selected respectively from the group of from 550°C or more to less than 630°C, from 630°C or more to less than 680°C, and from 680°C or more to less than 770°C after applying a quenching treatment, whereby a large amount of deposits is deposited previously on its crystal grain boundary and martensite lath boundary. As a result, stability of a metallic texture after heating at elevated temperature increases, so that embrittlement is significantly suppressed in the heat resisting steel of the invention.

[0046]

Namely, the heat resisting steel of the invention has drastically improved creep rupture strength, and is excellent in stability of a metallic texture at a high temperature for a long period of time as compared with a high Cr ferrite steel which has heretofore been used as a material for steam turbine.

[0047]

#### Example 2

In example 2, particularly a heat treating method will be described. The rolled materials designated by sample Nos. 15 and 16 obtained in example 1 were used to apply the heat treatment shown in table 4. More specifically, heat treatment Nos. PH 1 to PH 10 designate heat treating conditions of the invention wherein two or three steps of tempering are conducted, while heat treatment Nos. CH 1 to CH 3 designate heat treating conditions of the comparative examples wherein one step tempering is conducted.

[0048]

With respect to two types of steels to which the above-described thirteen types of heat treatment were applied, creep rupture test was conducted in five types of conditions, respectively. Based on these results, creep rupture strength of 580°C-10<sup>5</sup> hours was determined according to interpolation by the use of Larson-Miller parameter, respectively, and the results determined are shown in table 5.

[0049]

[Table 7]

Table 4

Heat Treatment No.		Heat Treating Condition	
		Quenching Condition	Tempering Condition
The Present Invention	PH 1	1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	PH 2		750°C x 1 h → Air Cooling + 670°C x 20 h → Air Cooling
	PH 3		750°C x 1 h → Air Cooling + 640°C x 10 h → Air Cooling
	PH 4		750°C x 1 h → Air Cooling + 640°C x 20 h → Air Cooling
	PH 5		750°C x 1 h → Air Cooling + 600°C x 50 h → Air Cooling
	PH 6		570°C x 10 h → Air Cooling + 670°C x 10 h → Air Cooling
	PH 7		570°C x 10 h → Air Cooling + 750°C x 2 h → Air Cooling
	PH 8		570°C x 10 h → Air Cooling + 750°C x 0.5 h → Air Cooling + 570°C x 5 h → Air Cooling
	PH 9		570°C x 10 h → Air Cooling + 750°C x 0.5 h → Air Cooling + 640°C x 10 h → Air Cooling
	PH 10		750°C x 1 h + 670°C x 5 h → Air Cooling + 570°C x 5 h → Air Cooling
Comparative Example	CH 1	1120°C x 3 h → Oil Cooling	750°C x 1 h → Air Cooling
	CH 2		680°C x 2 h → Air Cooling
	CH 3		670°C x 10 h → Air Cooling

[Table 8]

Table 5

Heat Treatment No.		Characteristics		580°C-10 <sup>5</sup> h creep rupture strength (Kgf/mm <sup>2</sup> )		Impact Value (Kg-m/cm <sup>2</sup> )			
		Sample				After Tempering Heat-treatment		Aging After 600°C x 3000 h	
				No. 15	No. 16	No. 15	No. 16	No. 15	No. 16
The Present Invention	PH 1	23.5	24.5	1.9	2.1	1.6	1.9		
	PH 2	24.0	24.5	1.7	1.8	1.6	1.8		
	PH 3	25.0	25.0	1.6	2.0	1.6	1.9		
	PH 4	24.0	24.0	1.5	1.8	1.5	1.6		
	PH 5	24.0	25.0	1.5	1.5	1.5	1.5		
	PH 6	24.0	24.0	1.7	1.7	1.5	1.5		
	PH 7	23.0	24.0	1.9	2.0	1.6	1.8		
	PH 8	24.0	25.0	1.9	18	1.8	1.6		
	PH 9	24.0	24.0	1.6	1.7	1.5	1.6		
	PH 10	24.5	25.0	1.7	1.9	1.6	1.8		
	Comparative Example	CH 1	20.0	21.0	2.3	2.6	1.5	1.5	
		CH 2	20.0	22.0	2.3	2.3	1.4	1.6	
		CH 3	21.0	22.0	2.3	2.3	1.4	1.5	

Any of the samples to which the heat treatment Nos. CH 1 to CH 3 was applied in the comparative examples exhibits 580°C-10<sup>5</sup> hour creep rupture strength of 20.0 to 22.0 kg-m/mm<sup>2</sup>, and a difference dependent upon tempering conditions is small. On the other hand, the samples to which the heat treatment of the invention was applied exhibit remarkably improved 580°C-10<sup>5</sup> hour creep rupture strength of 23.0 to 25.0 kg-m/mm<sup>2</sup>.

[0050]

Next, Charpy impact testing was made at 20°C by using a JIS No. 4, 2 mm

V-notched Charpy test piece with respect to two types of steels to which the above-described thirteen types of heat treatment were applied, and the resulting steels which were aged while heating at 600°C for 3,000 hours, respectively. The results obtained are shown in table 5.

[0051]

Impact values of comparative examples to which the heat treatment Nos. CH 1 to CH 3 were applied after tempering are 2.1 to 2.6 kgf-m/cm<sup>2</sup>, but after aging them, the values decrease remarkably to be 1.4 to 1.6 kgf-m/cm<sup>2</sup>. On the other hand, impact values of sample steels to which the heat treatment of the invention was applied after tempering are 1.5 to 2.1 kgf-m/cm<sup>2</sup>, but they maintain values of 1.5 to 1.9 kgf-m/cm<sup>2</sup> even after aging them, so that influence by aging is remarkably small.

[0052]

[Effect of the Invention]

In the heat resisting steel of the present invention, each predetermined amount of a deposit inside a martensite lath and a deposit on a crystal grain boundary or a martensite lath boundary are allowed to be contained into a high Cr ferrite steel having a specified composition, whereby stability in its metallic texture can be maintained at a high temperature for a long period of time, so that creep rupture strength is drastically improved as compared with that of a conventional high Cr ferrite steel applied for steam turbine. As a result, the invention can provide a ferrite heat resisting steel having creep rupture strength satisfying sufficiently a design stress of steam turbine. Moreover, the heat resisting steel of the invention not only exhibits excellent strength at elevated temperature, but also improves remarkably stability in its metallic texture at a high temperature for a long period of time. Thus, when the heat resisting steel of the invention is used for blades, shrouds, and nozzle plates for steam turbine, high reliability of the heat resisting steel is exerted for a long period of time under even a severe steam condition which is in a high temperature and a high pressure, whereby it contributes to

improving performance and operation of a steam turbine, in other words, industrially advantageous effects are obtained by the heat resisting steel of the invention.